

N° D'ORDRE

268.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR

OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. CHARLES-AUGUSTE GERARDIN,

OFFICIER D'ACADÉMIE.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA SOLUBILITÉ DES SELS DANS LES MÉLANGES
D'ALCOOL ET D'EAU.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DE CHIMIE DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1865, devant la Commission
d'Examen.

MM. P. DESAINS, *Président.*

JAMIN,

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, } *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1865

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

DOYEN MILNE EDWARDS, Professeur. Zoologie, Anatomie,
Physiologie.

PROFESSEURS HONORAIRES { PONCELET.
LEFÈBRE DE FOURCY.

	DUMAS.....	Chimie.
	DELAFOSSÉ.....	Minéralogie.
	BALARD.....	Chimie.
	CHASLES.....	Géométrie supérieure.
	LE VERRIER.....	Astronomie.
	DUHAMEL.....	Algèbre supérieure.
	LAMÉ.....	Calcul des probabilités, Physique mathématique.
	DELAUNAY.....	Mécanique physique.
PROFESSEURS	C. BERNARD.....	Physiologie générale.
	P. DESAINS.....	Physique.
	LIOUVILLE.....	Mécanique rationnelle.
	HÉBERT.....	Géologie.
	PUISEUX.....	Astronomie.
	DUCHARTRE.....	Botanique.
	P. GERVAIS.....	Anatomie, Physiologie comparée, Zoologie.
	JAMIN.....	Physique.
	SERRET.....	Calcul différentiel et intégral.

AGRÉGÉS	BERTRAND.....	} Sciences mathématiques.
	J. VIEILLE.....	
	PELIGOT.....	Sciences physiques.

SECRÉTAIRE E. PREZ-REYNIER.

A MON PÈRE

LE

D^R V.-N.-A. GERARDIN,

MÉDECIN HONORAIRE DES HÔPITAUX, MEMBRE DE L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DE MÉDECINE,
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

A MESSIEURS

BALARD, DESAINS, H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE,

PROFESSEURS A LA FACULTÉ DES SCIENCES.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LA

SOLUBILITÉ DES SELS

DANS LES

MÉLANGES D'ALCOOL ET D'EAU,

Introduction et observations diverses.

La solubilité a été l'objet d'un grand nombre d'études et de recherches, et cependant c'est une des questions les moins avancées de la science. Aucune théorie de la solubilité n'a encore été proposée, sans être presque aussitôt démentie par de nouvelles expériences.

Jusqu'à Lavoisier, on a considéré la solubilité comme un *phénomène mécanique*. « Les uns ont supposé des étuis » dans le dissolvant, des pointes dans le corps dissous. » Newton admet des pores dans l'eau, dans lesquels les sels » vont se nicher, et explique ainsi pourquoi l'eau n'aug- » mente pas de volume en proportion du corps dissous.

» Gassendi suppose des pores de diverses formes pour con-
 » cevoir comment l'eau saturée d'un sel peut en dissoudre
 » d'autres d'une nouvelle espèce. » (CHAPTAL, *Éléments de*
Chimie, t. I, p. 40; Montpellier, 1790.)

D'après cette théorie, l'accroissement de la solubilité avec la température est dû à la dilatation du liquide. On ne connaît jusqu'à présent qu'un seul corps, le chlorure de sodium, dont la solubilité dans l'eau croisse proportionnellement à la dilatation de l'eau. Je ferai voir dans le cours de ce travail qu'en dissolvant le chlorure de sodium dans un mélange d'alcool et d'eau, l'accroissement de solubilité cesse d'être proportionnel à la dilatation du dissolvant.

A partir de Lavoisier, la dissolution est considérée comme étant un *phénomène chimique*. Pour Lavoisier et tous les chimistes de cette époque, « la dissolution est une véritable combinaison chimique. » (BERTHOLLET, *Statique chimique*, p. 50.) « Il y a une attraction chimique entre les » molécules du sel et les molécules de l'eau. » (FOURCROY, *Système des Connaissances chimiques*, t. II, p. 360.) « En » un mot, l'agent de la dissolution ne paraît pas différer » de celui de l'affinité. » (CHAPTAL, p. 42.)

On peut invoquer un grand nombre de faits à l'appui de cette théorie. Ainsi : « La dissolution est souvent accompagnée d'un dégagement de chaleur. » (THOMSON, *Records of general Science*, 1836. — GRAHAM, *Philosophical Magazine*, 1843. — FAVRE, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LI.) « La chaleur spécifique d'une dissolution saline est toujours plus petite que la somme des chaleurs spécifiques des corps qui la composent. » (PERSON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXIII.) « Quand deux sels se dissolvent simultanément dans l'eau, » les proportions des sels qui se dissolvent sont généralement dans un rapport exact et simple d'équivalents. » (MULDER, *Bijdragen tot de Geschiedenis van het scheikundig gebonden Water*; Rotterdam, 1864.)

J'ai fait voir (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1862, t. LV, p. 142) que la solubilité d'un corps dans un mélange de ses dissolvants est toujours plus petite que la somme de la solubilité dans chacun des dissolvants isolés.

En effet, si on prend deux dissolutions saturées d'un même corps à la même température et qu'on les mêle ensemble, on observe immédiatement une précipitation du corps dissous.

Il suffira de citer les exemples suivants : sulfure de carbone, saturé de soufre, d'iode ou de phosphore, auquel on ajoute de l'alcool, de l'esprit de bois, de l'huile de pomme de terre, de l'éther, du chloroforme, de la benzine, du bichlorure d'étain, saturés de soufre, d'iode ou de phosphore; précipitation des solutions aqueuses par l'alcool, et des solutions alcooliques par l'eau. Je n'ai encore trouvé aucune exception à cette loi. Je pense qu'on peut la regarder comme générale.

En faisant ces expériences, j'ai reconnu que la quantité du corps dissous qui se précipite par l'addition d'un nouveau dissolvant saturé est variable suivant la température, la proportion du dissolvant ajouté, et la manière dont on fait le mélange. La précipitation est d'autant plus considérable que la température est plus élevée, et qu'on ajoute une plus grande quantité d'un moins bon dissolvant. Une vive agitation détermine une précipitation presque complète. Dans un mélange soumis à une agitation modérée et abandonné à lui-même, la précipitation est moins considérable. Elle varie avec la durée du contact et atteint un maximum constant après vingt-quatre heures environ.

En opérant à 0 degré et en laissant les dissolutions saturées au contact pendant plus de vingt-quatre heures, l'expérience donne des résultats d'une constance satisfaisante, ce qui n'a pas lieu à une température plus élevée. Voici ceux que j'ai obtenus pendant l'hiver de 1861-1862,

en profitant à trois reprises différentes de la température ambiante. J'ai employé une quantité constante de sulfure de carbone saturé de soufre, quantité que je représente par 2 équivalents, et que j'ai mélangée dans des tubes bouchés avec $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$, 2, 3, 4 équivalents des autres dissolvants saturés de soufre. Le contact a duré vingt-quatre heures et la température est restée invariable à 0 degré pendant toute la durée de l'expérience. La quantité totale de soufre dissous est représentée par 1.

NOMBRE d'équivalents.	ALCOOL.	ESPRIT de bois.	HUILE de pomme de terre.	ÉTHÉR.	CHLOROFORME.	BENZINE.
$\frac{1}{2}$	"	"	0,50	"	"	0,50
1	0,50	"	0,58	0,62	0,40	0,51
$1\frac{1}{2}$	"	0,25	0,80	"	"	0,52
2	0,75	"	0,84	0,80	"	0,74
3	0,80	0,40	0,84	0,80	"	0,80
4	0,80	0,40	0,84	"	0,68	0,80

La précipitation n'est jamais complète, elle tend vers une limite variable avec la nature du dissolvant.

Dans l'ouvrage cité plus haut (*Bijdragen, etc.*, p. 221), le D^r Mulder conclut de mes expériences qu'il y a combinaison du soufre avec ses divers dissolvants, combinaison qui serait détruite par l'addition d'un second dissolvant.

Pour Gay-Lussac, la dissolution est un *phénomène physique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. LXX, p. 407) présentant de grandes analogies avec les phénomènes de fusion et de vaporisation. Après avoir avancé, vingt ans plus tôt (*Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XI, p. 296; 1819), d'après la théorie de Lavoisier, que « si un sel se fondait à 100 degrés, il se mêlerait à cette température en toute proportion avec l'eau, »

il reconnaît « qu'il ne peut plus partager l'opinion de La-
 » voisier en tous points, et se propose de la discuter. » Il
 rappelle que « la progression de la force élastique de la va-
 » peur n'est nullement affectée au moment où l'eau et
 » l'acide cyanhydrique passent de l'état solide à l'état li-
 » quide, » et il ajoute : « Cherchons des corps réunissant
 » la double condition d'être solubles dans un dissolvant, et
 » de pouvoir se présenter solides et liquides dans des li-
 » mites abordables de température pour la détermination
 » de leur solubilité. Parmi les sels, je n'en connais pas qui
 » réunissent ces deux conditions. Parmi les corps inflam-
 » mables, la cétine, la paraffine, les acides gras solides ne
 » présentent aucune anomalie dans leur solubilité dans
 » l'alcool, en passant de l'état solide à l'état liquide. La
 » progression, à mesure que la température s'élève, est
 » parfaitement continue et régulière. Je donnerai plus tard
 » ces diverses solubilités quand elles seront plus com-
 » plètes, tout en regrettant de n'avoir pas parmi les sels
 » d'exemples plus concluants. »

Graham a suivi cette voie ouverte par Gay-Lussac. Assi-
 milant les corps qui se dissolvent aux corps qui se vaporisent,
 il fut conduit à entreprendre ses recherches sur la *diffusion*,
 qui devaient l'amener à la découverte de la *dialyse*.

On ne peut faire qu'une seule objection à la théorie de
 Gay-Lussac. Il annonce ses expériences sur la cétine et la
 paraffine, et ne les a jamais publiées. On est obligé d'ad-
 mettre sans preuve directe que le changement d'état molé-
 culaire d'un corps n'influe pas sur sa solubilité.

J'ai cru devoir combler cette lacune. Reconnaisant qu'il
 est impossible de trouver des échantillons de paraffine dont
 le point de fusion soit constant, j'ai abandonné les corps
 organiques pour soumettre à l'expérience des corps d'une
 pureté incontestable.

J'ai choisi le soufre, qui fond vers 110 degrés et qui est

soluble dans l'alcool amylique, et le bichlorure d'étain. Ces deux liquides entrent en ébullition à une température supérieure au point de fusion du soufre.

Le dosage du soufre dissous dans le bichlorure d'étain s'est fait en précipitant le soufre par l'addition d'un excès d'eau. J'ai repris par le sulfure de carbone qui a ensuite été évaporé. Le résidu de soufre a été fondu et pesé.

Le dosage du soufre dissous dans l'alcool amylique a été fait par une évaporation très-lente sur le bain de sable. Cette lenteur est indispensable. Sans cette précaution, une grande partie du soufre se transforme en soufre mou qui retient une certaine quantité du dissolvant.

L'expérience a donné les résultats suivants :

A	99°... 100 ^{sr}	de bichlorure d'étain	dissolvent	5,8	} de soufre solide.
	101....	»	»	6,2	
	110....	»	»	8,7	
	110....	»	»	9,1	
	112....	»	»	9,4	} de soufre liquide.
	112....	»	»	9,9	
	121 (ébull.)	»	»	17,0	
A	95°..... 100 ^{sr}	d'alcool amylique	dissolvent	1,5	} de soufre solide.
	110.....	»	»	2,1	
	110.....	»	»	2,2	
	112.....	»	»	2,6	
	112.....	»	»	2,7	} de soufre liquide.
	120.....	»	»	3,0	
	131 (ébull.)	»	»	4,7	
	131 »	»	»	5,4	
	131 »	»	»	5,9	5,3

Ces deux exemples suffisent pour démontrer l'exactitude de la loi de Gay-Lussac.

Je me suis assuré que la réciproque de cette proposition est vraie, c'est-à-dire que la présence d'un dissolvant ne modifie pas la température de fusion des corps quand il n'y

a pas d'action chimique. En effet, le soufre en suspension dans l'acide sulfurique, le bichlorure d'étain et l'alcool amylique entre en fusion dans ces trois dissolvants, exactement à la même température de $111^{\circ}, 5$.

Le phosphore entre en fusion à la température constante de $44^{\circ}, 2$, dans les divers alcools, l'eau, le chloroforme, etc. Avec l'iode et les corps gras solides, j'ai obtenu des résultats semblables. Je n'ai encore rencontré aucune exception à cette règle.

Si donc le milieu qui baigne le corps n'influe pas sur sa température de fusion, on peut déterminer cette température de fusion en mettant le corps en suspension dans un liquide qui n'agisse pas chimiquement sur lui. Si le corps est pulvérisé et qu'il ait à peu près la même densité que le liquide au sein duquel il se trouve, on voit toujours très-nettement le moment de la fusion, surtout si le corps est opaque à l'état solide et transparent à l'état liquide. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LIV, p. 1082.)

On voit par ce qui précède qu'il règne encore une certaine incertitude sur la nature même du phénomène de la dissolution. En France et en Angleterre, la théorie de Gay-Lussac est généralement admise. On considère la dissolution comme étant un phénomène physique. En Allemagne, la théorie de Lavoisier est généralement acceptée et la dissolution est rangée parmi les phénomènes chimiques.

Quelle que soit la question relative à la solubilité que l'on considère, on est certain de trouver toujours les avis partagés, et chaque opinion semble s'appuyer sur des bases solides.

Ainsi Gay-Lussac pense que l'eau de cristallisation reste unie au sel dans la dissolution. Mulder croit, au contraire, que cette eau se sépare du sel et concourt à la dissolution en se joignant au dissolvant.

Les uns attribuent les points d'inflexion et de rebrousse-

ment dans les courbes de solubilité à des changements dans l'état d'hydratation du sel; les autres, à des modifications allotropiques que le sel éprouve à une certaine température.

On professe en Allemagne que, quand deux sels se dissolvent simultanément, il y a toujours formation de sels doubles. (MULDER, *Bijdragen, etc.*, 1864.—KARSTEN, *Philosophie der Chemie*; Berlin, 1843. — KOPP, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Bd XXXIV, S. 260.)

On admet en France, d'après Berthollet, qu'il se fait entre les deux sels un échange partiel entré leurs acides et leurs bases, et l'exactitude de cette opinion a été démontrée par les expériences de M. Malaguti.

Ces divergences d'opinion prouvent la nécessité d'ajouter de nouveaux documents à ceux que l'on a déjà recueillis sur la solubilité et de poursuivre les travaux commencés par Gay-Lussac et continués par Kopp, Karsten, Kremers, Tobler, Mulder, Legrand, Poggiale, Fernet, Alluart, Diacon.

C'est dans ce but que j'ai entrepris mes recherches.

Qu'il me soit permis de témoigner ici toute ma gratitude à M. H. Sainte-Claire Deville, qui m'a soutenu de ses encouragements dans ces recherches d'une longueur rebu- tante, et qui a eu la bonté de mettre à ma disposition les ressources du laboratoire de l'École Normale.

De la solubilité des sels dans les mélanges d'alcool et d'eau.

La solubilité des sels dans les mélanges d'alcool et d'eau est importante à connaître, à cause des nombreuses applications qu'on en fait dans les opérations de la chimie et de l'industrie.

Je n'insisterai pas sur le mode d'opération. J'ai employé scrupuleusement la méthode indiquée par Gay-Lussac dans ses *Recherches sur la solubilité des sels dans l'eau*.

Quelques expériences préliminaires suffisent pour dé-

montrer combien il est indispensable d'agiter souvent les dissolutions, soit pour hâter la saturation, soit surtout pour éviter la sursaturation.

La sursaturation est l'écueil principal dans les déterminations de solubilité. Il suffit de comparer les expériences des divers expérimentateurs pour reconnaître que les erreurs par excès sont beaucoup plus fréquentes que les erreurs par défaut.

Les erreurs par défaut sont dues principalement aux projections qui ont lieu pendant l'évaporation. Pour me mettre à l'abri de cette cause d'erreur, j'ai fait souffler des matras spéciaux. Leur col fixé sur le côté était horizontal et ne se redressait verticalement que vers son extrémité. Les évaporations se faisaient sur le bain de sable et avec une grande lenteur. Quand le sel paraissait être sec, on enterrait dans le sable toute la panse du matras et on faisait circuler un courant d'air. La température était portée à 150 degrés ou plus haut, suivant que l'expérience démontrait que cette température était nécessaire et suffisante pour chasser toute l'eau que le sel peut retenir.

Les mélanges d'alcool et d'eau ont été préparés en quantités suffisantes pour permettre de nombreuses expériences. Ils ont été conservés dans des flacons bien bouchés et encapuchonnés. Avant chaque expérience, la densité en a été déterminée par la méthode du flacon. Les densités trouvées ont été ramenées à 0 degré d'après les Tables du *Mémoire sur la densité des mélanges d'alcool et d'eau* du Dr Von Baumhauer (Amsterdam, 1860). Ces Tables ont fait connaître pour chaque mélange la composition en volume et en poids d'alcool.

Les déterminations de densité à diverses températures s'étant toujours parfaitement accordées entre elles et avec les Tables du Dr Von Baumhauer, il suffit d'indiquer seulement ici les densités ramenées à 0 degré.

J'ai préparé les mélanges suivants.

DENSITÉ DES MÉLANGES à 0 degré.	VOLUME D'ALCOOL sur 100 vol. du mélange.	POIDS DE L'ALCOOL sur 100 gr. du mélange.
0,8244	96	94
0,8322	94	91
0,8429	91	87
0,8461	90	86
0,8967	72	65
0,8992	71	64
0,9088	67	59
0,9390	53	45
0,9409	52	44
0,9528	45	38
0,9573	42	35
0,9665	35	29
0,9726	28	23
0,9771	22	17,6
0,9793	19	15,4
0,9848	12	9,8
0,9851	12	9,8
0,9904	7	5,2
Eau pure.	0	0

Les sels que j'ai étudiés sont :

Le chlorure de sodium ;
 le chlorure de potassium ;
 le chlorure de baryum ;
 l'azotate de plomb ;
 l'azotate de baryte ;
 le chlorhydrate d'ammoniaque ;
 le sulfate de potasse ;
 le chlorate de potasse ;
 l'azotate de potasse ;
 l'iodure de potassium ;
 le chlorure de strontium ;
 l'acétate de soude.

*Solubilité du chlorure de potassium dans les mélanges
d'alcool et d'eau.*

Le chlorure de potassium est toujours anhydre. On le dose par évaporation, et une température de 160 degrés est suffisante pour le dessécher complètement.

D'après Gay-Lussac, sa ligne de solubilité dans l'eau pure à différentes températures est une ligne droite dont l'équation serait

$$S = 29,21 + 0,2738t.$$

En contrôlant les expériences de Gay-Lussac par les expériences ultérieures de Mulder, Gerlach, Kopp et Karsten, je propose l'équation

$$S = 28,5 + 0,29t,$$

qui s'accorde mieux avec les résultats connus.

J'ai trouvé pour la solubilité du chlorure de potassium dans l'eau :

A 18 ^o	33,6
32.....	37,8
40.....	40,1
57.....	45,0

L'accord de ces déterminations avec celles des autres expérimentateurs me garantit la pureté du sel et l'exactitude du dosage.

Le tableau suivant donne les résultats que j'ai obtenus, en déterminant à diverses températures la solubilité du chlorure de potassium dans les mélanges d'alcool et d'eau.

D est la densité du mélange d'alcool et d'eau à 0 degré.

T est la température centigrade, lue sur un thermomètre à tube calibré construit par M. Fastré.

S est la quantité de sel dissoute par 100 grammes du mélange d'alcool et d'eau.

D = 0,9904		D = 0,9848		D = 0,9793		D = 0,9726	
T	S	T	S	T	S	T	S
0	23,2	4	20,9	4	16,4	3	12,2
4	24,8	20	25,5	21	20,3	5	12,7
22	29,4	27	26,6	28	22,0	16	15,4
25	30,2	30	27,5	43	25,6	20	16,1
34	32,8	37	29,0			25	17,3
52	37,5	60	35,2			34	19,0

D = 0,9573		D = 0,9390		D = 0,8967		D = 0,8244	
T	S	T	S	T	S	T	S
10	8,8	2	4,2	12	2,87	4	0,00
11	9,0	7	5,1	31	4,35	15	0,00
17	10,3	16	6,4	47	4,88	20	0,04
30	12,5	30	8,5	65	5,65	25	0,06
40	13,9	38	9,6			32	0,20
60	16,7	57	11,3				

Le tracé graphique de ces résultats de l'expérience fait voir que la solubilité du chlorure de potassium dans les mélanges d'alcool et d'eau est toujours représentée par des lignes droites.

Posons donc

$$S = a + bT,$$

et substituons successivement pour S et T les valeurs correspondantes déterminées par les observations précédentes. En combinant deux à deux les équations ainsi obtenues pour chaque mélange, nous pourrions déterminer les constantes a et b . Prenant ensuite dans chaque cas la moyenne

des observations, on a les équations suivantes :

Dans l'eau		$S = 28,5 + 0,29t$
Dans l'alcool dont . .	$D = 0,9904$	$S = 23,2 + 0,27t$
»	$D = 0,9848$	$S = 19,9 + 0,255t$
»	$D = 0,9793$	$S = 15,7 + 0,233t$
»	$D = 0,9726$	$S = 11,9 + 0,205t$
»	$D = 0,9573$	$S = 7,1 + 0,162t$
»	$D = 0,9390$	$S = 4,2 + 0,125t$
»	$D = 0,8967$	$S = 1,89 + 0,061t$

De ce premier exemple il résulte incontestablement que pour le chlorure de potassium dont la solubilité dans l'eau est représentée par une ligne droite, la solubilité dans un mélange d'alcool et d'eau en proportion quelconque est toujours représentée par une ligne droite.

Ces lignes ne sont pas parallèles entre elles; leur coefficient angulaire diminue quand la proportion d'alcool augmente.

La solubilité du chlorure de potassium dans un mélange d'alcool et d'eau est toujours plus petite que la solubilité qui conviendrait à la quantité d'eau que le mélange renferme.

On ne voit aucune relation simple entre les constantes des équations précédentes et la proportion d'alcool qui se trouve dans le mélange.

Pour mieux comprendre ces résultats, on peut les représenter par un tracé graphique. Les abscisses représentent le poids de l'alcool que 100 grammes du mélange renferment. Les ordonnées sont proportionnelles à la quantité de sel dissoute à une même température déterminée. Pour une même température, on joint par un trait continu les sommets de toutes ces ordonnées. A toutes les températures, la solubilité tend à devenir égale à zéro à mesure que la composition du mélange se rapproche davantage de l'alcool anhydre.

*Solubilité du chlorure de baryum dans les mélanges
d'alcool et d'eau.*

Dans l'eau, la solubilité du chlorure de baryum diffère très-peu de celle du chlorure de potassium. Il était intéressant de reconnaître si cette analogie continuait à s'observer dans les mélanges d'alcool et d'eau.

Sur quatre expériences seulement Gay-Lussac a reconnu que la ligne de solubilité du chlorure de baryum dans l'eau était une droite à laquelle il a attribué la formule

$$S = 30,62 + 0,2711 t.$$

Toutes les déterminations faites depuis Gay-Lussac vérifient cette formule empirique.

Brandes a avancé à tort que le chlorure de baryum présentait un maximum de solubilité dans l'eau vers 50 degrés.

J'ai observé que 10 grammes de chlorure de baryum, chauffés sur le bain de sable à 125 degrés, perdaient 1^{gr},46 correspondant à 2HO. Le chlorure de baryum cristallise donc avec 2 équivalents d'eau qu'il perd complètement à une température de 120 degrés environ.

Il est indifférent de doser le chlorure de baryum par évaporation ou à l'état de sulfate de baryte, en le précipitant par l'acide sulfurique et en le calcinant en présence du carbonate d'ammoniaque.

J'ai trouvé pour la solubilité du chlorure de baryum anhydre dans l'eau :

A	9 ^o	33,2
	30.....	38,1
	37.....	40,0
	50.....	43,7
	58.....	45,9

Les sursaturations sont difficiles à éviter. Mais l'accord très-

satisfaisant de ces déterminations avec celles des autres expérimentateurs me prouve la pureté du sel et l'exactitude du mode d'opération.

La présence de l'eau de cristallisation dans le chlorure de baryum amène des difficultés sérieuses pour la détermination de sa solubilité dans les mélanges d'alcool et d'eau.

En effet, si on met dans divers flacons de l'alcool concentré en présence de quantités variables de chlorure de baryum à 2 équivalents d'eau, et qu'on détermine simultanément la solubilité du chlorure de baryum dans chacun d'eux, on observe que la solubilité est d'autant plus grande qu'il y a un plus grand excès de sel en présence de l'alcool. Ainsi, à 9 degrés, dans de l'alcool ayant pour densité 0,8244, la solubilité du chlorure de baryum dans 100 grammes du mélange a varié entre 0,09 et 0,37 suivant la quantité de sel qui se trouvait en excès. Il est donc probable que l'alcool concentré peut enlever au chlorure de baryum une partie de son eau de cristallisation. Cette eau affaiblit le titre de l'alcool auquel elle se mélange et augmente son pouvoir dissolvant.

D'un autre côté, si on pèse une certaine quantité de chlorure de baryum récemment calciné, et qu'on l'arrose avec un mélange d'alcool et d'eau, on reconnaît, après l'avoir évaporé sous le récipient de la machine pneumatique, que son poids s'est considérablement augmenté. Le chlorure de baryum anhydre peut donc s'hydrater aux dépens de l'eau mélangée à l'alcool.

Pour parer à cette double cause d'erreur, j'ai pris la précaution suivante. Le chlorure de baryum a été mis pendant huit jours en présence de l'alcool dans lequel je me proposais de déterminer sa solubilité. Après ce temps, j'ai décanté la solution alcoolique, et je l'ai remplacée par une nouvelle quantité d'alcool au même titre. La constance des résultats que j'ai obtenus me fait penser que le titre alcoolique de cette nouvelle solution ne change pas en présence

du chlorure de baryum, ce sel ayant préalablement enlevé ou abandonné à l'alcool la quantité d'eau qui lui convient.

Le tableau suivant renferme les principales expériences que j'ai faites sur le chlorure de baryum.

D = 0,9904		D = 0,9848		D = 0,9793		D = 0,9726	
T	S	T	S	T	S	T	S
14	29,1	14	25,0	11	19,6	15	15,6
25	32,0	32	29,1	15	20,4	23	17,0
32	33,5	39	30,9	20	21,7	33	19,1
47	37,4	50	33,2	35	24,6	50	22,0
60	39,8	63	37,6	45	26,8		

D = 0,9573		D = 0,9390		D = 0,8967		D = 0,8429	
T	S	T	S	T	S	T	S
13	10,0	12	6,5	12	3,1	12	0,00
24	11,4	23	7,2	30	4,3	19	0,00
34	12,9	31	8,3	47	4,9	25	0,04
39	13,8	37	9,0			50	0,28
50	15,2	47	10,1			67	0,377

Le tracé graphique montre que la ligne de solubilité du chlorure de baryum est toujours une droite quelle que soit la proportion d'eau qui entre dans le mélange. Ces lignes sont représentées par les formules empiriques :

Dans l'eau pure.		S = 30,6 + 0,271 t
Dans l'alcool.	D = 0,9904	S = 25,1 + 0,246 t
»	D = 0,9848	S = 21,6 + 0,225 t
»	D = 0,9793	S = 17,3 + 0,206 t
»	D = 0,9726	S = 13,0 + 0,181 t
»	D = 0,9573	S = 8,18 + 0,139 t
»	D = 0,9390	S = 5,11 + 0,105 t
»	D = 0,8967	S = 2,38 + 0,051 t

Si on compare ces formules à celles que nous avons données précédemment pour le chlorure de potassium, on voit qu'à 0 degré la solubilité du chlorure de baryum est plus grande que celle du chlorure de potassium dans les alcools de même densité. Les coefficients angulaires sont au contraire plus petits pour le chlorure de baryum que pour le chlorure de potassium.

L'analogie de la solubilité de ces deux sels dans l'eau se manifeste encore dans toutes les solutions alcooliques.

La solubilité tend vers 0 degré à toutes les températures à mesure que l'on se rapproche davantage de l'alcool anhydre.

On ne peut pas admettre que la solubilité du chlorure de baryum dans un mélange d'alcool et d'eau soit proportionnelle à la quantité d'eau que le mélange renferme.

Les expériences qui précèdent m'ont fait penser qu'il était probable que si la ligne de solubilité d'un sel dans l'eau était une ligne droite, cette ligne serait encore une droite dans un mélange d'alcool et d'eau en proportion quelconque.

En d'autres termes :

Si, dans l'eau, l'accroissement de solubilité d'un sel est proportionnel à l'accroissement de température, il en sera toujours de même dans un mélange quelconque d'alcool et d'eau.

Les sels dont la solubilité dans l'eau peut se représenter par une droite, ou au moins par une ligne, ne différant que très-peu d'une droite, sont :

	A 0°.	A 100°.
le chlorure de sodium, dont la solubilité est. .	35,7	39,8
le chlorure de potassium "	28,5	56,6
le chlorure de baryum "	30,9	58,8
le nitrate de baryte "	5,0	32,2

	A 0°.	A 100°.
le sulfate de potasse, dont la solubilité est. .	8,5	26,2
le sulfate de magnésie »	26,9	73,8
le chlorhydrate d'ammon. »	29,7	77,3
le sulfate d'ammoniaque »	70,6	103,3
l'iodure de potassium »	127,9	209,0
le nitrate de plomb »	36,5	127,0
le sulfate de cobalt »	24,6	82,6
le sulfate de nickel »	29,3	83,7
le sulfate de cuivre »	15,5	73,5

Je choisis des exemples parmi les sels anhydres pour éviter les effets de l'eau de cristallisation, effets que nous avons reconnus en traitant de la solubilité du chlorure de baryum, et que nous avons trouvés analogues entre eux dans toutes nos expériences.

Voici le résultat de mes principales expériences :

Chlorure de sodium. — Dosage par évaporation.

Densité de l'alcool = 0,9282

T = 4° S = 10,9

» 10 » 11,1

» 13 » 11,4

» 13 » 11,5

» 13 » 11,4

» 23 » 11,9

» 32 » 12,3

» 33 » 12,5

» 44 » 13,1

» 51 » 13,8

» 60 » 14,1

Le tracé graphique donne une ligne droite.

L'accroissement de la solubilité entre 0 et 60 degrés est plus petit dans un mélange d'alcool et d'eau que dans l'eau pure, et cependant la dilatation de ce mélange est plus grande que la dilatation de l'eau. Cette expérience est une réfutation de l'ancienne théorie qui attribuait l'augmenta-

tion de solubilité à la dilatation qui accompagne l'élévation de température. Cette théorie adoptée par Newton a disparu à l'époque de Lavoisier, sans avoir été réfutée par aucune expérience directe. Aussi plusieurs fois on a cherché à la faire revivre.

Azotate de plomb. — Dosage par évaporation en évitant la production des vapeurs rutilantes.

Densité de l'alcool = 0,9390

T = 4° S = 4,96

» 8 » 5,82

» 22 » 8,77

» 40 » 12,8

» 50 » 14,9

Le tracé graphique donne une ligne droite.

Sulfate de potasse. — Dosage par évaporation.

Densité de l'alcool = 0,9390

T = 4° S = 0,16

» 8 » 0,21

» 60 » 0,92

Le tracé graphique donne une ligne droite.

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Dosage par évaporation très-lente à cause de la facile volatilisation du sel.

Densité de l'alcool = 0,9390

T = 4° S = 11,2

» 8 » 12,6

» 27 » 19,4

» 38 » 23,6

» 56 » 30,1

Le tracé graphique donne une ligne droite.

Je pense que ces exemples sont suffisants pour établir la généralité des conclusions suivantes pour les sels insolubles dans l'alcool et dont la solubilité dans l'eau croît proportionnellement à la température.

1° Tous les sels insolubles dans l'alcool et solubles dans l'eau, dont la solubilité dans l'eau à diverses températures est figurée par une ligne droite, ont toujours une ligne droite pour ligne de solubilité dans un mélange d'eau et d'alcool en proportion quelconque.

2° Le coefficient angulaire de ces lignes diminue à mesure que la proportion d'eau dans le mélange est moins considérable.

3° On ne peut admettre dans aucun cas que la solubilité de ces sels soit proportionnelle à la quantité d'eau que le mélange renferme. Ainsi, dans l'alcool dont $D = 0,9390$ et qui renferme 55 pour 100 d'eau en poids, la solubilité est toujours plus petite que les 55 centièmes de la solubilité des mêmes sels dans l'eau à la même température.

Je prends pour exemple de sels dont la solubilité dans l'eau à diverses températures est représentée par une ligne courbe, le *chlorate de potasse* qui est peu soluble dans l'eau et l'*azotate de potasse* qui est très-soluble dans l'eau.

Chlorate de potasse.

Le chlorate de potasse est anhydre. Les dosages peuvent se faire par évaporation. La saturation s'obtient facilement. La sursaturation ne se produit que rarement. Les dissolutions sont toujours bien limpides. Ces propriétés particulières au chlorate de potasse le rendent très-précieux pour les recherches de solubilité et expliquent l'identité des résultats obtenus par Gay-Lussac, Legrand, Griffith et Mulder qui ont déterminé sa solubilité dans l'eau.

J'ai trouvé pour la solubilité du chlorate de potasse dans l'eau :

A 28°.....	9,5
35.....	12,3

A 40 ^o	14,4
47.....	18,3
65.....	29,1

La concordance de ces résultats avec ceux qui ont été obtenus par Gay-Lussac me prouve la pureté du sel et l'exactitude du mode d'opération.

Dans les mélanges d'alcool et d'eau j'ai obtenu les résultats suivants :

D = 0,9904		D = 0,9848		D = 0,9793	
T	S	T	S	T	S
13	4,9	14	4,7	14	3,2
21	6,3	26	7,1	26	5,4
25	7,5	39	9,3	38	7,9
30	9,1	47	12,8	46	10,8
35	10,2	55	16,1	51	12,2
44	13,6	65	22,3	63	17,5
50	16,2	66	22,5	65	19,0

D = 0,9726		D = 0,9573		D = 0,9390	
T	S	T	S	T	S
13	2,2	13	1,9	14,5	1,1
20	3,3	20	2,7	28	2,2
33	5,8	29	3,6	40	3,4
43	7,2	36	4,3	50	4,3
56	11,4	55	7,9	62	6,6
59	12,9	60	9,7	67	7,6
		63	10,5		

D = 0,9111		D = 0,8967		D = 0,8429	
T	S	T	S	T	S
13	0,74	12	0,46	25	0,09
25	1,08	31	1,28	34	0,12
32	1,78	43	1,95	56	0,24
52	3,35	58	3,10	64	0,32

D'après ces expériences, on voit que quel que soit le mélange alcoolique employé, la forme de la courbe de solubilité présente de grandes analogies avec celle que Gay-Lussac a déterminée pour la solubilité du chlorate de potasse dans l'eau pure. Toutes ces courbes ont comme caractère commun la propriété de se confondre à peu près avec une ligne droite jusqu'à 25 ou 30 degrés et de se relever assez rapidement vers 50 ou 60 degrés.

Si, comme nous l'avons fait pour le chlorure de potassium, on prend pour abscisses le poids de l'alcool que 100 grammes de chacun de ces mélanges renferme, et pour ordonnée la quantité de chlorate de potasse dissoute à une même température, on a des courbes analogues à celles que nous avons indiquées pour le chlorure de potassium.

Le chlorate de potasse est insoluble dans l'alcool; car quelle que soit la température, la solubilité tend vers zéro quand la proportion d'eau dans le mélange tend vers zéro.

La solubilité est toujours plus petite que la solubilité qui appartient à la quantité d'eau que le mélange renferme.

Azotate de potasse.

L'azotate de potasse est anhydre. Sa solubilité dans l'eau est 13,3 à 0 degré. Elle s'élève à 247 à la température de 100 degrés. Sa dissolution saturée bout à 115°,9 et renferme 335 de sel (Legrand).

Les déterminations de solubilité de l'azotate de potasse sont difficiles, parce que la solubilité varie très-rapidement avec la température. La sursaturation se produit quelquefois. Le défaut de saturation est la principale cause d'erreur que l'on rencontre dans ces déterminations.

Seul entre tous les sels que j'ai étudiés, le salpêtre donne des résultats fautifs plutôt par défaut que par excès.

Les dosages se font facilement par évaporation sur le bain de sable.

Pour apprécier l'exactitude de mes expériences, j'ai fait quelques déterminations de la solubilité de l'azotate de potasse dans l'eau.

J'ai trouvé :

A 10. ^o	21,2
18.	27,9
27.	40,1
41.	66,3
53.	93,3

L'accord de ces expériences préliminaires avec celles des autres expérimentateurs est très-satisfaisant.

Dans les mélanges d'alcool et d'eau j'ai obtenu les résultats suivants :

D = 0,9904		D = 0,9848		D = 0,9793		D = 0,9726	
T	S	T	S	T	S	T	S
62	95,7	56	72,9	62	73,36	60	52,3
61	94,5	41	45,0	61	72,24	47	34,2
53	79,1	36	37,8	53	56,01	44	31,3
43	58,6	21	21,7	50	50,14	34	20,3
33	40,4	12	14,6	41	37,20	25	13,6
21	25,0			40	36,66	14	8,8
12	18,1			34	28,63		
				31	25,81		
				20	16,35		
				18	14,52		
				13	11,74		
				10	10,19		
				10	10,20		

D = 0,9573		D = 0,9390		D = 0,8967		D = 0,8429	
T	S	T	S	T	S	T	S
65	36,2	64	24,22	57	6,97	60	1,10
57	29,1	60	21,54	47	5,77	54	0,78
44	19,1	51	16,51	33	3,62	40	0,62
33	13,2	40	10,94	12	1,61	22	0,39
25	9,0	24	6,00			15	0,29
14	5,4	16	4,13				

Le tracé graphique montre que ces diverses courbes de solubilité présentent entre elles de grandes analogies. Elles se relèvent rapidement quand la température s'élève, mais de moins en moins à mesure que la proportion d'alcool augmente.

Si on prend pour abscisses le poids de l'alcool que 100 grammes du mélange renferment et pour ordonnées la quantité d'azotate de potasse dissoute à une même tempéra-

ture, on a une courbe qui s'abaisse d'une manière continue et qui tend vers zéro à toutes les températures quand la proportion d'eau tend vers zéro.

Ce fait est absolument semblable à ce que nous avons déjà observé pour le chlorate de potasse, le chlorure de potassium, le chlorure de baryum. Il en est de même pour un grand nombre d'autres sels, ainsi que nous le démontrons plus loin. Nous pouvons donc admettre sa généralité. Le hasard seul peut faire découvrir des sels qui fassent exception.

Nous en concluons les règles suivantes :

« Tous les sels insolubles dans l'alcool et solubles dans l'eau ont dans les mélanges d'alcool et d'eau, à une température constante, une solubilité décroissante d'une manière continue à mesure que la proportion d'eau diminue dans le mélange d'une manière continue.

» La solubilité de ces sels n'est pas proportionnelle à la quantité d'eau que le mélange alcoolique renferme. »

» Elle est toujours beaucoup plus petite que la solubilité qui conviendrait à la quantité d'eau se trouvant dans le mélange. »

Quelques sels minéraux sont réputés solubles dans l'alcool. Il m'a paru intéressant de rechercher dans quelles circonstances ces sels pourraient présenter un maximum ou un minimum de solubilité dans les mélanges d'alcool et d'eau.

Les sels que l'on indique généralement comme étant les plus solubles dans l'alcool sont l'iodure de potassium, le chlorure de strontium et l'acétate de soude.

Iodure de potassium.

L'iodure de potassium est anhydre à toutes les températures. On peut le doser exactement par évaporation et dessiccation sur le bain de sable chauffé à 160 degrés.

Il est très-soluble dans l'eau. Nous connaissons vingt-huit déterminations de sa solubilité dans l'eau, dues à Pog-giale, Mulder, Baup, Gay-Lussac, Legrand et Kremers.

D'après ces déterminations, la ligne de solubilité de l'iodure de potassium dans l'eau est une ligne droite dont les ordonnées sont :

A	0.			127,9
	117.			223,6 (ébullition).

J'ai trouvé pour la solubilité de l'iodure de potassium dans l'eau :

A	18.			142,3
---	-----	-------	-------	-------

différant peu de 142,9 trouvé par Gay-Lussac et de 142,6 trouvé par Mulder à la même température de 18 degrés. Cette concordance m'autorise à compter sur l'exactitude du procédé d'opération.

J'ai déterminé la solubilité de l'iodure de potassium dans divers mélanges d'alcool et d'eau à 18 degrés, température ambiante au commencement de mes expériences.

Cette température ayant varié pendant la durée des expériences et pendant les vérifications, j'ai dû souvent procéder par interpolation.

Pour cela je déterminais par trois ou quatre expériences la solubilité à la température ambiante au-dessous, puis au-dessus de 18 degrés. Sachant que la ligne de solubilité était une ligne droite (nous le démontrons un peu plus loin), il était facile au moyen de ces deux points de connaître la solubilité à 18 degrés.

Ces expériences ont été très-nombreuses. Elles ont été parfaitement concordantes. Aussi l'exactitude des résultats suivants ne me paraît pas douteuse.

A 18 degrés la solubilité de l'iodure de potassium est, d'après mes expériences :

Dans l'eau			142,3
Dans l'alcool		D = 0,9904	130,5

Dans l'alcool	D = 0,9851	119,4
"	D = 0,9726	100,1
"	D = 0,9665	89,9
"	D = 0,9528	76,9
"	D = 0,9390	66,4
"	D = 0,9088	48,2
"	D = 0,8464	11,4
"	D = 0,8322	6,2

Si on prend pour abscisses les poids de l'alcool que 100 grammes de mélange renferment et pour ordonnées la solubilité trouvée, et si on joint les sommets de ces ordonnées par un trait continu, on a une ligne qui se confond sensiblement avec une droite depuis $x = 0$ jusqu'à $x = 80$, et qui de $x = 80$ à $x = 100$ est légèrement convexe vers l'axe des x . Pour $x = 100$, cette ligne aurait 0 pour ordonnée.

Donc :

L'iode de potassium est insoluble dans l'alcool anhydre et sa solubilité dans un mélange d'alcool et d'eau est presque proportionnelle à la quantité d'eau que le mélange renferme.

D'après ce tracé graphique, j'ai reconnu que l'alcool qui renferme 60 pour 100 d'eau et qui a pour densité 0,9496 devait dissoudre à 18 degrés la moitié de la quantité d'iode de potassium que l'eau à 18 degrés peut dissoudre.

J'ai préparé cet alcool, et j'y ai déterminé la solubilité de l'iode de potassium à diverses températures.

J'ai trouvé les nombres suivants.

L'alcool de densité = 0,9496 dissout :

A 8°	67,4	d'iode de potassium.
13	69,2	"
27	75,1	"
46	84,7	"
55	87,5	"
62	90,2	"

La ligne de solubilité est une ligne droite, ce que nous pouvions prévoir par nos expériences sur le chlorure de potassium, le chlorure de baryum, le chlorure de sodium, le chlorhydrate d'ammoniaque, l'azotate de plomb, le sulfate de potasse.

La solubilité trouvée est presque exactement la moitié de la solubilité dans l'eau pure à la même température.

En effet :

A	8°	l'eau dissout	134,5	d'iodure de potassium.
	13	"	138,6	"
	27	"	149,9	"
	46	"	165	"
	55	"	172	"
	62	"	178	"

A mesure que la température s'élève, le rapport de la solubilité de l'iodure de potassium dans l'alcool dont $D = 0,9496$, à la solubilité du même sel dans l'eau, devient un peu plus grand que le rapport de 1 à 2.

Chlorure de strontium.

Le chlorure de strontium a été dosé, tantôt à l'état de sulfate, tantôt par évaporation.

Il cristallise avec 6 équivalents d'eau qu'il perd au-dessus de 100 degrés. On peut donc l'obtenir anhydre par évaporation sur le bain de sable.

Cette eau de cristallisation, s'unissant tantôt au sel, tantôt à l'alcool, fait varier la solubilité à la même température entre des limites assez éloignées. Pour conserver aux expériences leur précision et les rendre comparables entre elles, il faut avoir soin de décantier la solution alcoolique après huit jours de contact avec le sel, de la remplacer par de l'alcool au même titre, et de doser seulement le sel dissous par ce second alcool.

J'ai déterminé la solubilité du chlorure de strontium à 18 degrés dans les mélanges d'alcool et d'eau. Ayant à ma disposition une grande quantité de ce sel bien purifié, je n'ai pas été obligé, comme pour l'iodure de potassium, d'employer le procédé d'interpolation.

Toutes les dissolutions saturées ont pu être préparées simultanément à la température ambiante.

J'ai trouvé pour la solubilité du chlorure de strontium dans l'eau pure :

A 18° 52,4

qui s'écarte peu des résultats des autres expérimentateurs. On a trouvé, en effet, aux environs de 18 degrés :

A 15°		50,1	(Gerlach).
20		52,98	(Poggiale).
20		53,2	(Kremers).
22,25		55,0	(Mulder).

La solubilité du chlorure de strontium à 18 degrés dans les mélanges d'alcool et d'eau est :

Densité de l'alcool	D = 0,9904	Solubilité =	49,8
"	D = 0,9851	"	47,0
"	D = 0,9726	"	39,6
"	D = 0,9665	"	35,9
"	D = 0,9528	"	30,4
"	D = 0,9390	"	26,8
"	D = 0,9088	"	19,2
"	D = 0,8464	"	4,9
"	D = 0,8322	"	3,2

Si on prend pour abscisses les poids de l'alcool que renferment 100 grammes du mélange et pour ordonnées les quantités de chlorure de strontium dissoutes à 18 degrés, et si on joint les sommets de ces ordonnées, on a une ligne continue qui est droite de $x = 0$ à $x = 90$, et qui de $x = 90$ à $x = 100$ est légèrement convexe vers l'axe des x ; pour $x = 100$ l'ordonnée = 0.

Donc le chlorure de strontium est insoluble dans l'alcool. La solubilité est à peu près proportionnelle à la quantité d'eau que l'alcool renferme, car dans l'alcool dont $D = 0,9390$ et dont la composition en poids est 45 d'alcool pour 55 d'eau, la solubilité est la moitié de la solubilité dans l'eau pure.

Le chlorure de strontium se comporte dans toutes nos expériences comme l'iodure de potassium.

Acétate de soude.

A cause de l'eau de cristallisation que ce sel renferme, il convient d'opérer sur lui comme nous venons de le faire sur le chlorure de strontium.

Une expérience industrielle journalière montre qu'on peut évaporer la dissolution d'acétate de soude jusqu'à siccité sans avoir à craindre de décomposer l'acétate.

J'ai déterminé la solubilité de l'acétate de soude dans divers mélanges d'alcool et d'eau.

La température ambiante étant de 18 degrés, j'ai obtenu les résultats suivants :

Densité de l'alcool	$D = 0,9904$	Solubilité	$= 38,0$
"	$D = 0,9851$	"	35,9
"	$D = 0,9726$	"	29,8
"	$D = 0,9665$	"	27,5
"	$D = 0,9528$	"	23,5
"	$D = 0,9390$	"	20,4
"	$D = 0,9088$	"	14,6
"	$D = 0,8464$	"	3,9
"	$D = 0,8322$	"	2,1

Si, comme dans les exemples précédents, on prend pour abscisses les poids de l'alcool que 100 grammes du mélange renferment, et pour ordonnées les quantités d'acétate de soude dissoutes; si, de plus, on joint par un trait continu les sommets de toutes ces ordonnées, on a une ligne droite qui coupe l'axe des x au point $x = 100$.

Donc l'acétate de soude est insoluble dans l'alcool, et, de plus, sa solubilité à 18 degrés est exactement proportionnelle à la quantité d'eau que l'alcool renferme.

Il est un fait que je dois signaler ici à cause de sa singularité et de son imprévu.

C'est un rapprochement très-simple entre la solubilité de l'azotate de potasse, celle de l'azotate de soude et celle de l'azotate de plomb.

Entre 0 et 60 degrés, limites de mes expériences, la solubilité dans l'eau varie :

De 13,3 à 111 pour l'azotate de potasse,

De 36,5 à 88 pour l'azotate de plomb,

De 72,9 à 122 pour l'azotate de soude.

A certaines températures différentes pour les trois sels, on peut leur trouver une même solubilité dans l'eau.

J'ai pensé à examiner si cette égale solubilité continuait à se rencontrer dans les divers mélanges alcooliques.

Voici ce que l'expérience m'a donné.

La température de la dissolution de KO, AzO^5 étant 30 degrés, celle de la dissolution de PbO, AzO^5 étant de 10 degrés, j'ai trouvé pour leurs solubilités respectives :

DENSITÉ DE L'ALCOOL.	AZOTATE DE POTASSE dissous à 30 degrés.	AZOTATE DE PLOMB dissous à 10 degrés.
Eau.	44,5	44,4
D = 0,9904	37,1	37,0
D = 0,9848	31,0	31,1
D = 0,9793	25,3	25,3
D = 0,9665	14,6	14,7
D = 0,9528	9,9	10,1
D = 0,9088	4,2	4,0
D = 0,8322	0,6	0,6

Autre exemple :

La température de l'azotate de potasse étant 50 degrés, celle de l'azotate de plomb étant 58 degrés, celle de l'azotate de soude étant 15 degrés, on trouve pour leur solubilité, en négligeant les décimales :

Quantité de l'azotate	K.O. AzO ³ à 50 degrés.	PbO, AzO ³ à 58 degrés.	NaO, AzO ³ à 15 degrés.
1	86,3	86,4	86,4
2	72	72	72
3	62	62	62
4	50	50	50
5	38	38	38
6	24	24	24
7	16	16	16
8	8	8	8

De ces expériences je dois conclure que si, à des températures quelconques, ces trois sels ont la même solubilité dans l'eau, ils ont une égale solubilité dans un mélange quelconque d'alcool et d'eau.

Mais ce fait n'est pas général.

Ainsi il ne s'observe pas entre deux chlorures, comme par exemple le chlorure de baryum et le chlorhydrate d'ammoniaque.

En effet, ces deux sels ont pour solubilité dans l'eau .

À 18 degrés. 86,4 pour le chlorhydrate d'ammoniaque.

À 15 " 86,5 pour le chlorure de baryum.

Et dans l'alcool dont D = 0,950, on trouve .

À 18 degrés. 15,2 pour le chlorhydrate d'ammoniaque.

À 15 " 7,2 pour le chlorure de baryum.

(37)

A plus forte raison, cette relation n'existe pas entre un azotate et un chlorure, ainsi qu'on peut s'en assurer en comparant les nombres que nous avons donnés dans le courant de ce travail.

Vu et approuvé,

Le 4 mai 1865.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

A. MOURIER.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DE CHIMIE DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

- I. Loi des volumes de Gay-Lussac.
- II. Loi de Dulong et Petit.
- III. Loi de Mitscherlich.

Vu et approuvé,

Le 4 mai 1865.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

A. MOURIER.

Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, successeur de MALLET-BACHELIER,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS, SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
PARIS, RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.